

523,188

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 2 月 5 日 (05.02.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/011231 A1

(51) 国際特許分類⁷: B29C 63/48, 63/34, B32B 1/08, 15/08, C23C 22/07, F16L 9/147

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009697

(22) 国際出願日: 2003 年 7 月 30 日 (30.07.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-222559 2002 年 7 月 31 日 (31.07.2002) JP
特願2003-119383 2003 年 4 月 24 日 (24.04.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日本製鐵株式会社 (NIPPON STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-8071 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 船津 真一 (FUNATSU, Shinichi) [JP/JP]; 〒299-1141 千葉県君津市君

津 1 番地 新日本製鐵株式会社 君津製鐵所内 Chiba (JP). 三村 博幸 (MIMURA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒299-1141 千葉県君津市君津 1 番地 新日本製鐵株式会社 君津製鐵所内 Chiba (JP). 仮屋園 義久 (KARIYA-ZONO, Yoshihisa) [JP/JP]; 〒299-1141 千葉県君津市君津 1 番地 新日本製鐵株式会社 君津製鐵所内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒105-8423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37 森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, JP, US.

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: RESIN-LINED STEEL PIPE AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 樹脂ライニング鋼管およびその製造方法

(57) Abstract: A resin-lined steel pipe, characterized in that it has an adhesive layer on the inner surface of the steel pipe and, provided on the inside the adhesive layer, a plastic layer, it exhibits an initial shear adhesion of 2.0 MPa or more between the steel pipe and the plastic layer, and the inner surface of the steel pipe is in advance subjected to an undercoat treatment wherein a chemical treatment film formed by using a phosphate is subjected to a grain fining treatment, and preferably an epoxy primer layer is provided between the steel pipe and the adhesive layer. A method for producing the resin-lined steel pipe which comprises inserting a plastic pipe having an adhesive layer on the outer surface thereof into a steel pipe having been subjected to the above undercoat treatment, the plastic pipe having an outer diameter less than the inner diameter of the steel pipe, narrowing the outer diameter of the steel pipe, to bring the plastic pipe to intimate contact with the steel pipe, and then heating them at a temperature of the temperature for completion of the melting of the adhesive layer or higher and lower than the temperature for the beginning of melting of the plastic pipe.

/ 続葉有 /

WO 2004/011231 A1



(57) 要約:

鋼管の内面に接着層を有し、更にその内側にプラスチック層を有し、該鋼管と該プラスチック層との初期剪断接着力が2.0 MPa以上であり、鋼管が予め内面に下地処理した鋼管であり、下地処理として、結晶粒微細化処理を行ったリン酸塩の化成処理皮膜を施しており、好ましくは鋼管と接着層との間にエポキシプライマー層を有することを特徴とする樹脂ライニング鋼管。

下地処理を施した鋼管内径よりも小さい外径の外面に接着層を有するプラスチックパイプを挿入し、当該鋼管の外径を絞ることによりプラスチックパイプを密着せしめ、接着層の融解終了温度以上プラスチックパイプの融解開始温度未満で加熱することを特徴とする樹脂ライニング鋼管の製造方法。

明 細 書

樹脂ライニング鋼管およびその製造方法

技術分野

本発明は、給水、給湯、空調、消火、排水等の配管等に用いる樹脂ライニング鋼管およびその製造方法に関し、詳しく言えば、寒冷地でも長い期間に渡って鋼管と内面樹脂ライニング層との密着性に優れた樹脂ライニング鋼管およびその製造方法に関するものである。

背景技術

水等を輸送する配管材料としては鍛接鋼管や電縫鋼管等の鋼管の他に、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレンやポリブテン等の熱可塑性の樹脂管が単体で使用されている。鋼管は、これらの樹脂管に比較して機械的強度が大きいので施工時の耐衝撃性や交通の激しい道路下の埋設等でも耐圧縮性が優れ、輸送する流体の温度が高い場合でも樹脂管に比較すると耐圧強度は十分大きく優れ、樹脂管の様に燃焼し難いので屋内の用途に使用しても火災で延焼することもなく優れる。

しかし、鋼の腐食による流体の濁り防止や管路の閉塞防止が必要な用途では、腐食が起らない樹脂管が使用される。両者の良い点を合わせ持つ配管材料としては、鋼管の内面に樹脂管を挿入して防食した樹脂と鋼の複合管が知られている。例えば給水管や排水管としては安価なポリ塩化ビニルを活用した鋼と軟質ポリ塩化ビニルの複合管が、給湯管としては鋼と硬質ポリ塩化ビニルの複合管が各々広く使用されている。

しかしながら、ポリ塩化ビニル材料を使用する場合、現地配管工事で発生した複合管残材の焼却廃棄処理時にダイオキシンが発生するという問題もある。従って、給水管、給湯管、排水管等に使用される複合管としてはポリ塩化ビニルを使用しないものが望まれている。

そこで、特開2001-9912号公報や特開2001-9913号公報には、ダイオキシン発生という問題がないポリオレフィン樹脂や架橋ポリオレフィン樹脂の形状記憶性を利用し、鋼管の内径より小さく縮径したポリオレフィン樹脂パイプや架橋ポリオレフィン樹脂パイプを加熱復元させることにより鋼管の内面ライニングを行う方法が開示されている。

しかし、特開2001-9912号公報や特開2001-9913号公報の方法でポリオレフィン樹脂パイプや架橋ポリオレフィン樹脂パイプで鋼管の内面ライニングを行う場合、ポリオレフィン樹脂や架橋ポリオレフィン樹脂はポリ塩化ビニルと比べ鋼より熱収縮がはるかに大きいので、製造の最後の冷却工程では鋼管の内径に対してポリオレフィン樹脂パイプや架橋ポリオレフィン樹脂パイプの外径が小さくなるうとするため、鋼管とポリオレフィン樹脂パイプや架橋ポリオレフィン樹脂パイプの界面で大きな剥離力が働く。そのため、鋼とポリオレフィン樹脂または架橋ポリオレフィン樹脂の複合管において鋼管と樹脂パイプの界面では常に剥離応力が働いており、剥離防止に接着剤、エポキシプライマーや化成処理皮膜が使用される場合でも、長い期間に渡って給水、給湯、空調、消火、排水等の配管に使用すると鋼管とポリオレフィン樹脂パイプや架橋ポリオレフィン樹脂パイプの接着界面が劣化して接着力が弱まり、ポリオレフィン樹脂パイプや架橋ポリオレフィン樹脂パイプに内在する収縮応力によってポリオレフィン樹脂パイプや架橋ポリオレフィン樹脂パイプが鋼管

内面から剥離するという問題があった。また、寒冷地での使用を考えた場合、さらに、ポリオレフィン樹脂や架橋ポリオレフィン樹脂が収縮しようとして剥離力が大きくなるため、それに化成処理皮膜が耐えきれず破壊してしまうことがわかった。

発明の開示

本発明は、上記課題に鑑み、寒冷地でも長い期間に渡って鋼管と内面樹脂ライニング層との密着性に優れた給水、給湯、空調、消火、排水等の配管等に用いる樹脂ライニング鋼管およびその製造方法を提供するものである。

発明者らは、ダイオキシン発生という問題がないポリオレフィン樹脂や架橋ポリオレフィン樹脂に着目した。また、これらの樹脂は、ポリ塩化ビニルと比べ鋼より熱収縮がはるかに大きいので、形状記憶性を利用しないことを考案した。すなわち、鋼管の内径より小さく縮径したプラスチックパイプを加熱復元させることにより内面ライニングを行う方法では、製造の最後の冷却工程で鋼管の内径に対してプラスチックパイプの外径が小さくなるようにするため、鋼管とプラスチックパイプの界面で大きな剥離力が働く。本発明は、逆に鋼管を絞ることによって鋼管の内径に対してプラスチックパイプの外径が大きくなるようにする膨張力を残したまま内面ライニングし、さらに鋼管とプラスチックパイプとの間に接着層および結晶粒微細化処理を行い密着力を強化したリン酸塩の化成処理皮膜を設け、必要に応じエポキシプライマー層を設けることによって、寒冷地でも長い期間に渡って鋼管と内面樹脂ライニング層との密着性に優れた給水、給湯、空調、消火、排水等の配管等に用いる樹脂ライニング鋼管が可能なことを見出すことによりなされたもので、その要旨とするところは次のとおりである。

(1) 鋼管、あるいは外面に亜鉛めっきを施した鋼管の内面に接着層を有し、更にその内側にプラスチック層を有し、該鋼管と該プラスチック層との初期剪断接着力が2.0MPa以上であり、前記鋼管が予め内面に下地処理した鋼管であり、前記下地処理として、結晶粒微細化処理を行ったリン酸塩の化成処理皮膜を施したことを特徴とする樹脂ライニング鋼管。

ここで、初期剪断接着力とは、接着後使用前の鋼管とプラスチック層との接着力をいう。この初期剪断接着力が2.0MPa未満では、使用中に樹脂ライニングが剥離してしまうおそれがあることから、初期剪断接着力は2.0MPa以上であることが必要であり、4.0MPa以上が好ましい。

(2) 前記プラスチック層が、ポリオレフィン樹脂または架橋ポリオレフィン樹脂であることを特徴とする前記(1)に記載の樹脂ライニング鋼管。

(3) 前記接着層が、無水マレイン酸変性ポリオレフィン、無水イタコン酸変性ポリオレフィン、エチレン・無水マレイン酸共重合体、エチレン・無水マレイン酸・アクリル酸共重合体、エチレン・無水マレイン酸・アクリル酸エステル共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・アクリル酸エステル共重合体、エチレン・メタクリル酸共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、アイオノマーのうち1つまたは2つ以上よりなり、且つ、当該接着層の融解終了温度が、前記プラスチック層の使用温度超で融解開始温度未満であることを特徴とする前記(1)または(2)に記載の樹脂ライニング鋼管。

(4) 前記鋼管と前記接着層との間にエポキシプライマー層を有することを特徴とする前記(1)乃至(3)のいずれか一つに記載の樹脂ライニング鋼管。

(5) 前記樹脂ライニング鋼管の外面に、亜鉛めっきの代わりに一次防錆塗装、ジンクリッチペイント塗装、またはポリオレフィン被覆を有することを特徴とする前記(1)乃至(4)のいずれか一つに記載の樹脂ライニング鋼管。

(6) 前記樹脂ライニング鋼管を製造するに際し、鋼管に下地処理を施し、あるいは鋼管に下地処理を施し次にエポキシプライマー層を施し、鋼管内径よりも小さい外径の外面に接着層を有したプラスチックパイプを前記鋼管に挿入し、当該鋼管を絞ることによりプラスチックパイプを鋼管に密着せしめ、そして接着層の融解終了温度以上で且つプラスチックパイプの融解開始温度未満で加熱することを特徴とする前記(1)乃至(5)のいずれか一つに記載の樹脂ライニング鋼管の製造方法。

(7) 前記鋼管を絞る際に、プラスチックパイプの外径が0.5～10%縮径される様に当該鋼管を絞ることを特徴とする前記(6)に記載の樹脂ライニング鋼管の製造方法。

発明を実施するための最良の形態

本発明の樹脂ライニング鋼管は、その製造に際し、まず、鋼管内面を脱脂し、酸洗やブラスト処理して清浄にする。この鋼管は外面に熔融亜鉛めっき等のめっき処理が施されたものでも良く、外径は10～2000mm程度、通常20～170mm程度のものを用いる。

次に、鋼管の下地処理として、結晶粒微細化処理を行い密着力を強化したリン酸塩の化成処理皮膜を施すと、寒冷地でさらにプラスチックパイプが収縮しようとして剥離力が大きくなってもそれに化成処理皮膜が耐えきれず破壊してしまわないことを見いだした。また、化成処理皮膜のリン酸塩の結晶が細粒であるほど接合強度が向上することを見いだした。化成処理液としては、例えばリン

酸、硝酸、酸化亜鉛、炭酸カルシウムと水からなり、水酸化ナトリウムでpHを調整した混合物（リン酸亜鉛カルシウム処理液）を用いる。リン酸亜鉛カルシウムは耐熱性に優れるため製造に加熱を伴う本発明に好適である。これらの添加量はリン酸イオンとして8～15 g / L、硝酸イオンとして30～60 g / L、亜鉛イオンとして2～4 g / L、カルシウムイオンとして5～10 g / L、pHは2.0～2.5の範囲で、良好な耐水密着性が得られる。上記組成に該当する代表的なリン酸亜鉛カルシウム処理液としてはパルボンドP（日本パーカライジング社製）がある。

化成処理皮膜の塗布は、鋼管に上記化成処理液を浸漬塗布、鋼管内注入塗布またはスプレー塗装した後、鋼管を熱風加熱や高周波誘導加熱等で加熱・乾燥して行うと良い。この化成処理皮膜の付着量は1～10 g / m² 程度が良い。その付着量が1 g / m² 未満では化成処理皮膜が鉄表面を完全に覆っていないため、また10 g / m² 超では化成処理皮膜に脆弱な二次結晶粒が成長しているため、樹脂ライニング層の耐水接着力が低下する。

結晶粒微細化処理は、化成処理皮膜を塗布する前に、鋼管に例えばチタンコロイドを水に1～5 g / Lの範囲で分散させた処理液（代表的なものとしてはプレパレンZ（日本パーカライジング社製）がある）を浸漬塗布、鋼管内注入塗布もしくはスプレー塗装すること、および／または、上記化成処理液に例えば塩基性炭酸ニッケルをニッケルイオンとして0.2～1.0 g / Lの範囲で添加することにより行う。チタンやニッケルはリン酸塩の結晶粒析出の核となり、鉄表面に緻密に付着して結晶粒を微細化するため、結晶粒と鉄との接触面積が増大し、密着力が向上する。結晶粒微細化処理を行わないと10 μm超の大きさの結晶粒が発生するが、結晶粒微細化処理を行うと結晶粒の大きさが10 μm以下に微細化されるため、密着力が3

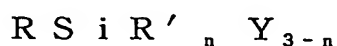
倍以上向上する。これらの添加量が下限値未満では結晶粒微細化の効果が低下し、上限値超では経済性が悪くなる。

その後、鋼管内径より小さい外径を持ち、さらに鋼管の長さより長いプラスチックパイプを鋼管に挿入し、プラスチックパイプの外径が 0.5~10% 縮径される様に鋼管をロール絞り、たたき絞りまたはダイス絞りすることにより、鋼管内面にプラスチックパイプを密着させる。このプラスチックパイプの縮径率が 0.5% 未満であると、プラスチックパイプの膨張力が小さくなるため、樹脂ライニング層の接着力が低下する。プラスチックパイプの縮径率が 10% 超であると、プラスチックパイプが変形するため、鋼管内面への密着性が悪くなる。

本発明に使用するプラスチックパイプには、ポリオレフィン樹脂または架橋ポリオレフィン樹脂よりなるプラスチックパイプを用いる。ポリオレフィン樹脂としては、エチレン単独重合体、あるいはエチレンとプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン等の α -オレフィンを共重合したエチレン- α -オレフィン共重合体、またはこれらの混合物に、本発明の性能を損なわない範囲で、必要に応じ酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、顔料、充填剤、滑剤、帯電防止剤等の添加剤、および他の樹脂等を混合した混合物を用いる。

架橋ポリオレフィン樹脂としては、ラジカル発生剤を用いて上記ポリオレフィン樹脂を架橋したもの、またはシラン変性した上記ポリオレフィン樹脂を水架橋（シラン架橋）したものを用いる。ラジカル発生剤としては、例えばジクミルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン等の有機過酸化物を使用する。また、上記有機過酸化物以外にもアゾイソブチロニ

トリル等のアゾ化合物を使用することもできる。シラン変性は、ラジカル発生剤存在下でエチレン性不飽和シラン化合物を上記ポリオレフィン樹脂にグラフト反応させることにより行われる。ここで、エチレン性不飽和シラン化合物は、下記一般式で表されるものである。



(式中、Rはエチレン性不飽和炭化水素基または炭化水素オキシ基、R'は脂肪族飽和炭化水素基、Yは加水分解し得る有機基、nは0～2を表す)

具体的には、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン等を使用する。このシラン変性は、予め押出機等で行っても良いし、成形時にホッパーより各原料成分を投入し、成形機の混練機部分で行うこともできる。架橋反応は押し出し成形時、および／または、成形時に、熱処理、水処理等により行う。シラン変性ポリオレフィン樹脂の場合は架橋速度を向上させるために、シラノール縮合触媒を併用することが望ましい。これは成形時に配合しても成形後に塗布しても良い。シラノール縮合触媒としては、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジラウレート、ナフテン酸コバルト、トルエンズルホン酸等が使用できる。本発明に使用する架橋ポリオレフィン樹脂は、本発明の性能を損なわない範囲で、必要に応じ酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、顔料、充填剤、滑剤、帯電防止剤等の添加剤、および他の樹脂等を加えることができる。

本発明に使用するプラスチックパイプの作製方法としては、ライニングしようとする鋼管の内径より小さな外径を有する丸ダイスより、パイプ状に樹脂を、押出機等を用いて押し出し、その後、冷やし、形状を固定する。このプラスチックパイプの厚みは必要に応じ

て任意に設定することができ、特に制限されるものではないが、通常 0.3mm以上10mm以下、好ましくは、0.5mm 以上 5 mm以下が用いられる。さらに、接着層との接着力を向上させるため、プラスチックパイプを成形した後必要に応じ、外面に市販プライマー塗布、酸化処理、または面粗しを施しても良い。

鋼管とプラスチックパイプとはあまり接着性がないため、間に接着層を有することが望ましい。特に、接着層は、無水マレイン酸変性ポリオレフィン、無水イタコン酸変性ポリオレフィン、エチレン・無水マレイン酸共重合体、エチレン・無水マレイン酸・アクリル酸共重合体、エチレン・無水マレイン酸・アクリル酸エステル共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・アクリル酸エステル共重合体、エチレン・メタクリル酸共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、アイオノマーのうち1つまたは2つ以上よりなり、融解終了温度がプラスチックパイプの融解開始温度未満使用温度超である材料で形成することにより、他のものよりも格段に優れた接着力を発現することを見出した。無水マレイン酸変性ポリオレフィンよりなる接着層のポリオレフィンとしては、例えば融解終了温度 100℃の低結晶性エチレン系重合体等を使用する。これらの融解終了温度がプラスチックパイプの融解開始温度以上であると、接着力を発現させるための加熱をプラスチックパイプの融解開始温度以上で行う必要があるため、プラスチックパイプが軟化して膨張力が失われるとともに変形する。また、これらの融解終了温度が使用温度以下であると、使用中に接着層が完全に融解するため、樹脂ライニング層の接着力が低下する。

上記接着層の塗布は、プラスチックパイプ外面にライニングしようとする鋼管の内径より小さな外径を有する二層丸ダイスを用い、プラスチックパイプ成形時に接着層を共押し出し被覆する、あるいは

は丸ダイスやTダイスを用い、プラスチックパイプ成形後に接着層を押し出し被覆して行う。さらに、接着力を発現させるため、鋼管をロール絞り、たたき絞りやダイス絞りした後、熱風加熱や高周波誘導加熱等により接着層の融解終了温度以上プラスチックパイプの融解開始温度未満で加熱する。加熱温度が接着層の融解終了温度未満であると、接着層が完全に融解しないため接着力が発現しない。また、加熱温度がプラスチックパイプの融解開始温度以上であると、プラスチックパイプが軟化して膨張力が失われるとともに変形する。この接着層の厚みは必要に応じて任意に設定することができ、特に制限されるものでないが、通常1 μ m以上3 mm以下、好ましくは、10 μ m以上 1.5mm以下の厚みが用いられる。

鋼管と接着層との間にエポキシプライマー層を有すると良好な耐水密着性が得られるので望ましい。エポキシプライマー層としては、例えばエポキシ、顔料、添加剤と硬化剤からなる混合物（エポキシ樹脂粉体プライマー）を用いる。エポキシとしては、例えばビスフェノールAのジグリシジルエーテル、ビスフェノールFのジグリシジルエーテルやフェノールノボラック型またはクレゾールノボラック型のグリシジルエーテル等を使用する。これらのエポキシは単独での使用も可能であるが、それぞれの樹脂を目的に応じ混合して使用することもできる。顔料にはシリカ、硫酸バリウム、炭酸カルシウム等の体質顔料類や酸化チタン、カーボンブラック等の着色顔料類の微粒子粉末を利用する。これらの顔料の添加量はエポキシ 100重量部に対して3～50重量部の範囲で良好な耐水密着性が得られる。添加剤はアクリルオリゴマーや微粉末シリカ等を用いることができる。

硬化剤には、ジシアンジアミド、デカンジカルボン酸等の2塩基酸、アジピン酸ジヒドラジド等のヒドラジン類、テトラヒドロ無水

フタル酸等の酸無水物、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルにビスフェノールAを付加したフェノール系硬化剤やビスフェノールAのジグリシジルエーテルにジアミドジフェニルメタンを付加したアミンアダクト類等が使用できる。硬化剤に2塩基酸、ヒドラジン類やフェノール系硬化剤を使用する場合は、エポキシのエポキシ当量と硬化剤の活性水素当量の比で、硬化剤量を決定する。当量比としてはエポキシ当量 1.0に対して活性水素当量0.6~1.2が良好である。

硬化剤にジシアンジアミドを使用する場合は硬化温度を低減するために、硬化促進剤として変性イミダゾールを添加する。この変性イミダゾールとしては、例えば2-メチルイミダゾールや2-フェニルイミダゾール等が利用できる。この場合の硬化剤の配合は、エポキシ 100重量部に対してジシアンジアミドを3~10重量部、変性イミダゾールを0.1~3重量部範囲で添加すると良好な耐水密着性が得られる。同様にフェノール系硬化剤を使用する場合も、硬化促進剤として変性イミダゾールを使用するのが有効である。上記組成に該当する代表的なエポキシ樹脂粉体塗料としてはパウダックスE（日本ペイント社製）がある。

上記エポキシプライマー層の塗布は、鋼管の内面に常温~80℃程度でエポキシプライマー層を静電スプレー塗装や流動吸引塗装した後、鋼管を熱風加熱や高周波誘導加熱等で140~220℃程度に加熱・硬化して行くと良い。このエポキシプライマー層の厚みは40~600 μm 程度が良い。その膜厚が40 μm 未満では、粉体塗料の造膜限界以下になる可能性があるので連続被膜にならないため樹脂ライニング層の耐水接着力が低下する。また、作業性と経済性の点から、該膜厚の上限は600 μm 程度が良い。

内面樹脂ライニング鋼管の外面に、亜鉛めっきの代わりに一次防

鍍塗装、ジンクリッチペイント塗装、またはポリオレフィン被覆を有しても良い。一次防錆塗装としては、一般市販のアルキッド系、エポキシ系塗料等を厚さ20～30 μm 程度塗装する。ジンクリッチペイント塗装としては、一般市販の有機系、無機系ジンクリッチペイント等を厚さ65～85 μm 程度塗装する。さらに、防食性を向上させるため、ジンクリッチペイントを塗装した後必要に応じ、市販のクリア塗料や白錆防止塗料等を塗装しても良い。ポリオレフィン被覆を用いる場合は、まず、鋼管外面を脱脂し、ブラスト処理や酸洗して清浄にする。その後、接着剤、ポリオレフィン樹脂を順次被覆する。

接着剤としては、無水マレイン酸変性ポリオレフィン、無水イタコン酸変性ポリオレフィン、エチレン・無水マレイン酸共重合体、エチレン・無水マレイン酸・アクリル酸共重合体、エチレン・無水マレイン酸・アクリル酸エステル共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・アクリル酸エステル共重合体、エチレン・メタクリル酸共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、アイオノマーのうち1つまたは2つ以上よりなるものを用いる。無水マレイン酸の付加率としては、0.05～0.5重量%の範囲であると、良好な接着力が得られる。

この接着剤は、丸ダイスやTダイスを用い鋼管外面に押し出し被覆する。この接着剤の厚みは80～400 μm 程度であると、良好な接着力が得られる。

ポリオレフィン樹脂としては、エチレン単独重合体、あるいはエチレンとプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン等の α -オレフィンを共重合したエチレン- α -オレフィン共重合体、またはこれらの混合物に、必要に応じ酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、顔料、充填剤、滑剤、帯電防止剤等の添加剤、および他

の樹脂等を混合した混合物を用いる。

これらのポリオレフィン樹脂は、丸ダイスやTダイスを用い接着剤を被覆した鋼管外面に押し出し被覆して積層するが、二層丸ダイスや二層Tダイスを用い接着剤とポリオレフィン樹脂を共押し出し被覆する方法も使用できる。このポリオレフィン樹脂の厚みは 0.3～10mm程度であると、良好な防食性が得られる。

さらに、鋼管と接着剤との間に化成処理皮膜、エポキシプライマーを有すると良好な耐水密着性が得られるので望ましい。化成処理液としては、例えばリン酸、硝酸、酸化亜鉛、炭酸カルシウムと水からなり、水酸化ナトリウムでpHを調整した混合物（リン酸亜鉛カルシウム処理液）を用いる。化成処理皮膜の塗布は、鋼管に上記化成処理液をスプレー塗装や浸漬塗布した後、鋼管を高周波誘導加熱や熱風加熱等で加熱・乾燥して行うと良い。この化成処理皮膜の付着量は $1 \sim 10 \text{ g/m}^2$ 程度が良い。その付着量が 1 g/m^2 未満あるいは 10 g/m^2 超では、ポリオレフィン被覆の耐水接着力が低下する。また、結晶粒微細化処理を行っても良い。

エポキシプライマーとしては、例えばエポキシ樹脂粉体プライマーを用いる。エポキシプライマーの塗布は、化成処理皮膜を施した鋼管を高周波誘導加熱や熱風加熱等で予熱し、その表面にエポキシプライマーを静電スプレー塗装や流動浸漬塗布して行うと良い。このエポキシプライマーの厚みは $40 \sim 600 \mu\text{m}$ 程度が良い。その膜厚が $40 \mu\text{m}$ 未満では、ポリオレフィン被覆の耐水接着力が低下する。また、作業性と経済性の点から、該膜厚の上限は $600 \mu\text{m}$ 程度が良い。

本発明を実施例にもとづいて詳細に説明する。

実施例 1

外径50.8mm、厚さ 3.3mm、長さ3930mmの鋼管を市販のアルカリ脱

脂剤で脱脂し、酸洗して除錆した後、チタンコロイドを水に分散させた処理液（日本パーカライジング社製プレパレンZ）、リン酸亜鉛カルシウム処理液（日本パーカライジング社製パルボンドP）に順次鋼管を浸漬し、熱風加熱により乾燥して化成処理皮膜を形成した。該化成処理皮膜の付着量は 4 g/m^2 であり、その平均粒径は $5 \mu\text{m}$ 程度であった。次に、二層丸ダイスを用い、外径42.2mm、厚さ 1.5mm、長さ4040mmのポリエチレン樹脂パイプ（融解開始温度 120°C ）成形時に外面に無水マレイン酸変性ポリエチレンよりなる接着剤（融解終了温度 100°C ）を共押し出し法によって被覆し、接着層を形成した。該接着層の厚みは $200 \mu\text{m}$ であった。

その後、上記ポリエチレン樹脂パイプを上記鋼管に挿入し、ポリエチレン樹脂パイプの外径が 1.4% 縮径される様に鋼管をロール絞りすることにより、鋼管内面にポリエチレン樹脂パイプを密着させた後、熱風加熱炉内で全体を 115°C に加熱した。鋼管端部よりはみ出したポリエチレン樹脂パイプは切断した。この内面樹脂ライニング鋼管の外面を市販のアルカリ脱脂剤で脱脂し、グリットブラスト処理して除錆した後、市販の有機系ジンクリッチペイントを厚さ $75 \mu\text{m}$ 塗装し、さらに、市販のクリア塗料を厚さ $30 \mu\text{m}$ 塗装した。

実施例 2

外面に溶融亜鉛めっきが施された外径50.8mm、厚さ 3.3mm、長さ 3930mmの鋼管内面を市販のアルカリ脱脂剤で脱脂し、酸洗して除錆した後、チタンコロイドを水に分散させた処理液（日本パーカライジング社製プレパレンZ）、リン酸亜鉛カルシウム処理液（日本パーカライジング社製パルボンドP）を順次鋼管内に注入し、熱風加熱により乾燥して化成処理皮膜を形成した。該化成処理皮膜の付着量は 4 g/m^2 であった。次に、鋼管内面に常温でエポキシ樹脂粉体プライマー（日本ペイント社製パウダックスE）を静電スプレー

法によって塗装し、熱風加熱炉内で全体を 180℃に加熱してエポキシプライマー層を形成した。該エポキシプライマー層の厚みは 100 μm であった。さらに、二層丸ダイスを用い、外径42.4mm、厚さ 1.5mm、長さ4040mmのポリエチレン樹脂パイプ（融解開始温度 120℃）成形時に外面に無水マレイン酸変性ポリエチレンよりなる接着剤（融解終了温度 100℃）を共押し出し法によって被覆し、接着層を形成した。該接着層の厚みは 200 μm であった。

その後、上記ポリエチレン樹脂パイプを上記鋼管に挿入し、ポリエチレン樹脂パイプの外径が 1.4%縮径される様に鋼管をロール絞りすることにより、鋼管内面にポリエチレン樹脂パイプを密着させた後、熱風加熱炉内で全体を 115℃に加熱した。鋼管端部よりはみ出したポリエチレン樹脂パイプは切断した。

実施例 3

外径50.8mm、厚さ 3.3mm、長さ3930mmの鋼管を市販のアルカリ脱脂剤で脱脂し、酸洗して除錆した後、チタンコロイドを水に分散させた処理液（日本パーカライジング社製プレパレンZ）、リン酸亜鉛カルシウム処理液（日本パーカライジング社製パルボンドP）に順次鋼管を浸漬し、熱風加熱により乾燥して化成処理皮膜を形成した。該化成処理皮膜の付着量は 4 g / m² であった。次に、鋼管内面に常温でエポキシ樹脂粉体プライマー（日本ペイント社製パウダックスE）を静電スプレー法によって塗装し、熱風加熱炉内で全体を 180℃に加熱してエポキシプライマー層を形成した。該エポキシプライマー層の厚みは 100 μm であった。さらに、二層丸ダイスを用い、外径42.4mm、厚さ 1.5mm、長さ4040mmのポリエチレン樹脂パイプ（融解開始温度 120℃）成形時に外面に無水マレイン酸変性ポリエチレンよりなる接着剤（融解終了温度 100℃）を共押し出し法によって被覆し、接着層を形成した。該接着層の厚みは 200 μm で

あった。

その後、上記ポリエチレン樹脂パイプを上記鋼管に挿入し、ポリエチレン樹脂パイプの外径が 1.4%縮径される様に鋼管をロール絞りすることにより、鋼管内面にポリエチレン樹脂パイプを密着させた後、熱風加熱炉内で全体を 115℃に加熱した。鋼管端部よりはみ出したポリエチレン樹脂パイプは切断した。この内面樹脂ライニング鋼管の外面を市販のアルカリ脱脂剤で脱脂し、グリットブラスト処理して除錆した後、市販のアルキッド系塗料を厚さ 25 μ m 塗装した。

実施例 4

外径 50.8mm、厚さ 3.3mm、長さ 3930mm の鋼管を市販のアルカリ脱脂剤で脱脂し、酸洗して除錆した後、チタンコロイドを水に分散させた処理液（日本パーカライジング社製プレパレン Z）、リン酸亜鉛カルシウム処理液（日本パーカライジング社製パルボンド P）に順次鋼管を浸漬し、熱風加熱により乾燥して化成処理皮膜を形成した。該化成処理皮膜の付着量は 4 g / m² であった。次に、鋼管内面に常温でエポキシ樹脂粉体プライマー（日本ペイント社製パウダックス E）を静電スプレー法によって塗装し、熱風加熱炉内で全体を 180℃に加熱してエポキシプライマー層を形成した。該エポキシプライマー層の厚みは 100 μ m であった。さらに、二層丸ダイスを用い、外径 42.4mm、厚さ 1.5mm、長さ 4040mm のポリエチレン樹脂パイプ（融解開始温度 120℃）成形時に外面に無水マレイン酸変性ポリエチレンよりなる接着剤（融解終了温度 100℃）を共押し出し法によって被覆し、接着層を形成した。該接着層の厚みは 200 μ m であった。

その後、上記ポリエチレン樹脂パイプを上記鋼管に挿入し、ポリエチレン樹脂パイプの外径が 1.4%縮径される様に鋼管をロール絞

りすることにより、鋼管内面にポリエチレン樹脂パイプを密着させた後、熱風加熱炉内で全体を 115℃に加熱した。鋼管端部よりはみ出したポリエチレン樹脂パイプは切断した。この内面樹脂ライニング鋼管の外面を市販のアルカリ脱脂剤で脱脂し、グリットブラスト処理して除錆した後、市販の有機系ジンクリッチペイントを厚さ75 μm 塗装し、さらに、市販のクリア塗料を厚さ30 μm 塗装した。

実施例 5

外径50.8mm、厚さ 3.3mm、長さ3930mmの鋼管を市販のアルカリ脱脂剤で脱脂し、酸洗して除錆した後、チタンコロイドを水に分散させた処理液（日本パーカライジング社製プレパレンZ）、リン酸亜鉛カルシウム処理液（日本パーカライジング社製パルボンドP）に順次鋼管を浸漬し、熱風加熱により乾燥して化成処理皮膜を形成した。該化成処理皮膜の付着量は 4 g/m^2 であった。次に、鋼管内面に常温でエポキシ樹脂粉体プライマー（日本ペイント社製パウダックスE）を静電スプレー法によって塗装し、熱風加熱炉内で全体を 180℃に加熱してエポキシプライマー層を形成した。該エポキシプライマー層の厚みは 100 μm であった。さらに、二層丸ダイスを用い、外径42.4mm、厚さ 1.5mm、長さ4040mmのポリエチレン樹脂パイプ（融解開始温度 120℃）成形時に外面に無水マレイン酸変性ポリエチレンよりなる接着剤（融解終了温度 100℃）を共押し出し法によって被覆し、接着層を形成した。該接着層の厚みは 200 μm であった。

その後、上記ポリエチレン樹脂パイプを上記鋼管に挿入し、ポリエチレン樹脂パイプの外径が 1.4%縮径される様に鋼管をロール絞りすることにより、鋼管内面にポリエチレン樹脂パイプを密着させた後、熱風加熱炉内で全体を 115℃に加熱した。鋼管端部よりはみ出したポリエチレン樹脂パイプは切断した。

上記内面樹脂ライニング鋼管の外面を市販のアルカリ脱脂剤で脱脂し、グリットブラスト処理して除錆した後、リン酸亜鉛カルシウム処理液をスプレー法によって塗布し、高周波誘導加熱により鋼管表面温度を 115℃に加熱して化成処理皮膜を形成した。該化成処理皮膜の付着量は 4 g/m^2 であった。その後直ちに、二層丸ダイスを用い無水マレイン酸変性ポリエチレン接着剤とポリエチレン樹脂を共押し出し被覆した。該無水マレイン酸変性ポリエチレン接着剤とポリエチレン樹脂の厚みは各々 $200 \mu\text{m}$ と 1.0mm であった。

実施例 6

外径50.8mm、厚さ 3.3mm、長さ3930mmの鋼管を市販のアルカリ脱脂剤で脱脂し、酸洗して除錆した後、チタンコロイドを水に分散させた処理液（日本パーカライジング社製プレパレンZ）、リン酸亜鉛カルシウム処理液（日本パーカライジング社製パルボンドP）に順次鋼管を浸漬し、熱風加熱により乾燥して化成処理皮膜を形成した。該化成処理皮膜の付着量は 4 g/m^2 であった。次に、鋼管内面に常温でエポキシ樹脂粉体プライマー（日本ペイント社製パウダックスE）を静電スプレー法によって塗装し、熱風加熱炉内で全体を 180℃に加熱してエポキシプライマー層を形成した。該エポキシプライマー層の厚みは $100 \mu\text{m}$ であった。さらに、二層丸ダイスを用い、外径42.4mm、厚さ 1.5mm、長さ4040mmのポリエチレン樹脂パイプ（融解開始温度 120℃）成形時に外面に無水イタコン酸変性ポリエチレンよりなる接着剤（融解終了温度 100℃）を共押し出し法によって被覆し、接着層を形成した。該接着層の厚みは $200 \mu\text{m}$ であった。

その後、上記ポリエチレン樹脂パイプを上記鋼管に挿入し、ポリエチレン樹脂パイプの外径が 1.4%縮径される様に鋼管をロール絞りすることにより、鋼管内面にポリエチレン樹脂パイプを密着させ

た後、熱風加熱炉内で全体を 115℃に加熱した。鋼管端部よりはみ出したポリエチレン樹脂パイプは切断した。この内面樹脂ライニング鋼管の外面を市販のアルカリ脱脂剤で脱脂し、グリットブラスト処理して除錆した後、市販の有機系ジンクリッチペイントを厚さ75 μm 塗装し、さらに、市販のクリア塗料を厚さ30 μm 塗装した。

実施例 7

外径50.8mm、厚さ 3.3mm、長さ3930mmの鋼管を市販のアルカリ脱脂剤で脱脂し、酸洗して除錆した後、チタンコロイドを水に分散させた処理液（日本パーカライジング社製プレパレンZ）、リン酸亜鉛カルシウム処理液（日本パーカライジング社製パルボンドP）に順次鋼管を浸漬し、熱風加熱により乾燥して化成処理皮膜を形成した。該化成処理皮膜の付着量は 4 g / m^2 であった。次に、鋼管内面に常温でエポキシ樹脂粉体プライマー（日本ペイント社製パウダックスE）を静電スプレー法によって塗装し、熱風加熱炉内で全体を 180℃に加熱してエポキシプライマー層を形成した。該エポキシプライマー層の厚みは 100 μm であった。さらに、二層丸ダイスを用い、外径42.4mm、厚さ 1.5mm、長さ4040mmのポリエチレン樹脂パイプ（融解開始温度 120℃）成形時に外面にエチレン・無水マレイン酸共重合体よりなる接着剤（融解終了温度 100℃）を共押し出し法によって被覆し、接着層を形成した。該接着層の厚みは 200 μm であった。

その後、上記ポリエチレン樹脂パイプを上記鋼管に挿入し、ポリエチレン樹脂パイプの外径が 1.4%縮径される様に鋼管をロール絞りすることにより、鋼管内面にポリエチレン樹脂パイプを密着させた後、熱風加熱炉内で全体を 115℃に加熱した。鋼管端部よりはみ出したポリエチレン樹脂パイプは切断した。この内面樹脂ライニング鋼管の外面を市販のアルカリ脱脂剤で脱脂し、グリットブラスト

処理して除錆した後、市販の有機系ジンクリッチペイントを厚さ75 μm 塗装し、さらに、市販のクリア塗料を厚さ30 μm 塗装した。

実施例 8

外径50.8mm、厚さ 3.3mm、長さ3930mmの鋼管を市販のアルカリ脱脂剤で脱脂し、酸洗して除錆した後、チタンコロイドを水に分散させた処理液（日本パーカライジング社製プレパレンZ）、リン酸亜鉛カルシウム処理液（日本パーカライジング社製パルボンドP）に順次鋼管を浸漬し、熱風加熱により乾燥して化成処理皮膜を形成した。該化成処理皮膜の付着量は 4 g/m^2 であった。次に、鋼管内面に常温でエポキシ樹脂粉体プライマー（日本ペイント社製パウダックスE）を静電スプレー法によって塗装し、熱風加熱炉内で全体を 180°C に加熱してエポキシプライマー層を形成した。該エポキシプライマー層の厚みは 100 μm であった。さらに、二層丸ダイスを用い、外径42.4mm、厚さ1.5mm、長さ4040mmのポリエチレン樹脂パイプ（融解開始温度 120°C ）成形時に外面にエチレン・無水マレイン酸・アクリル酸共重合体よりなる接着剤（融解終了温度 100°C ）を共押し出し法によって被覆し、接着層を形成した。該接着層の厚みは 200 μm であった。

その後、上記ポリエチレン樹脂パイプを上記鋼管に挿入し、ポリエチレン樹脂パイプの外径が 1.4% 縮径される様に鋼管をロール絞りすることにより、鋼管内面にポリエチレン樹脂パイプを密着させた後、熱風加熱炉内で全体を 115°C に加熱した。鋼管端部よりはみ出したポリエチレン樹脂パイプは切断した。この内面樹脂ライニング鋼管の外面を市販のアルカリ脱脂剤で脱脂し、グリットブラスト処理して除錆した後、市販の有機系ジンクリッチペイントを厚さ75 μm 塗装し、さらに、市販のクリア塗料を厚さ30 μm 塗装した。

実施例 9

外径50.8mm、厚さ 3.3mm、長さ3930mmの鋼管を市販のアルカリ脱脂剤で脱脂し、酸洗して除錆した後、チタンコロイドを水に分散させた処理液（日本パーカライジング社製プレパレンZ）、リン酸亜鉛カルシウム処理液（日本パーカライジング社製パルボンドP）に順次鋼管を浸漬し、熱風加熱により乾燥して化成処理皮膜を形成した。該化成処理皮膜の付着量は 4 g/m^2 であった。次に、鋼管内面に常温でエポキシ樹脂粉体プライマー（日本ペイント社製パウダックスE）を静電スプレー法によって塗装し、熱風加熱炉内で全体を 180°C に加熱してエポキシプライマー層を形成した。該エポキシプライマー層の厚みは $100 \mu\text{m}$ であった。さらに、二層丸ダイスを用い、外径42.4mm、厚さ 1.5mm、長さ4040mmのポリエチレン樹脂パイプ（融解開始温度 120°C ）成形時に外面にエチレン・無水マレイン酸・アクリル酸エステル共重合体よりなる接着剤（融解終了温度 100°C ）を共押し出し法によって被覆し、接着層を形成した。該接着層の厚みは $200 \mu\text{m}$ であった。

その後、上記ポリエチレン樹脂パイプを上記鋼管に挿入し、ポリエチレン樹脂パイプの外径が 1.4%縮径される様に鋼管をロール絞りすることにより、鋼管内面にポリエチレン樹脂パイプを密着させた後、熱風加熱炉内で全体を 115°C に加熱した。鋼管端部よりはみ出したポリエチレン樹脂パイプは切断した。この内面樹脂ライニング鋼管の外面を市販のアルカリ脱脂剤で脱脂し、グリットブラスト処理して除錆した後、市販の有機系ジンクリッチペイントを厚さ $75 \mu\text{m}$ 塗装し、さらに、市販のクリア塗料を厚さ $30 \mu\text{m}$ 塗装した。

実施例10

外径50.8mm、厚さ3.3mm、長さ3930mmの鋼管を市販のアルカリ脱脂剤で脱脂し、酸洗して除錆した後、チタンコロイドを水に分散させた処理液（日本パーカライジング社製プレパレンZ）、リン酸亜

鉛カルシウム処理液（日本パーカライジング社製パルボンドP）に順次鋼管を浸漬し、熱風加熱により乾燥して化成処理皮膜を形成した。該化成処理皮膜の付着量は 4 g/m^2 であった。次に、鋼管内面に常温でエポキシ樹脂粉体プライマー（日本ペイント社製パウダックスE）を静電スプレー法によって塗装し、熱風加熱炉内で全体を 180°C に加熱してエポキシプライマー層を形成した。該エポキシプライマー層の厚みは $100 \mu\text{m}$ であった。さらに、二層丸ダイスを用い、外径 42.4mm 、厚さ 1.5mm 、長さ 4040mm のポリエチレン樹脂パイプ（融解開始温度 120°C ）成形時に外面にエチレン・アクリル酸共重合体よりなる接着剤（融解終了温度 100°C ）を共押し出し法によって被覆し、接着層を形成した。該接着層の厚みは $200 \mu\text{m}$ であった。

その後、上記ポリエチレン樹脂パイプを上記鋼管に挿入し、ポリエチレン樹脂パイプの外径が 1.4% 縮径される様に鋼管をロール絞りすることにより、鋼管内面にポリエチレン樹脂パイプを密着させた後、熱風加熱炉内で全体を 115°C に加熱した。鋼管端部よりはみ出したポリエチレン樹脂パイプは切断した。この内面樹脂ライニング鋼管の外面を市販のアルカリ脱脂剤で脱脂し、グリッドブラスト処理して除錆した後、市販の有機系ジンクリッチペイントを厚さ $75 \mu\text{m}$ 塗装し、さらに、市販のクリア塗料を厚さ $30 \mu\text{m}$ 塗装した。

実施例11

外径 50.8mm 、厚さ 3.3mm 、長さ 3930mm の鋼管を市販のアルカリ脱脂剤で脱脂し、酸洗して除錆した後、チタンコロイドを水に分散させた処理液（日本パーカライジング社製プレパレンZ）、リン酸亜鉛カルシウム処理液（日本パーカライジング社製パルボンドP）に順次鋼管を浸漬し、熱風加熱により乾燥して化成処理皮膜を形成した。該化成処理皮膜の付着量は 4 g/m^2 であった。次に、鋼管内

面に常温でエポキシ樹脂粉体プライマー（日本ペイント社製パウダックスE）を静電スプレー法によって塗装し、熱風加熱炉内で全体を 180℃に加熱してエポキシプライマー層を形成した。該エポキシプライマー層の厚みは 100 μ mであった。さらに、二層丸ダイスを用い、外径42.4mm、厚さ 1.5mm、長さ4040mmのポリエチレン樹脂パイプ（融解開始温度 120℃）成形時に外面にエチレン・アクリル酸エステル共重合体よりなる接着剤（融解終了温度 100℃）を共押し出し法によって被覆し、接着層を形成した。該接着層の厚みは 200 μ mであった。

その後、上記ポリエチレン樹脂パイプを上記鋼管に挿入し、ポリエチレン樹脂パイプの外径が 1.4%縮径される様に鋼管をロール絞りすることにより、鋼管内面にポリエチレン樹脂パイプを密着させた後、熱風加熱炉内で全体を 115℃に加熱した。鋼管端部よりはみ出したポリエチレン樹脂パイプは切断した。この内面樹脂ライニング鋼管の外面を市販のアルカリ脱脂剤で脱脂し、グリットブラスト処理して除錆した後、市販の有機系ジンクリッチペイントを厚さ75 μ m塗装し、さらに、市販のクリア塗料を厚さ30 μ m塗装した。

実施例12

外径50.8mm、厚さ 3.3mm、長さ3930mmの鋼管を市販のアルカリ脱脂剤で脱脂し、酸洗して除錆した後、チタンコロイドを水に分散させた処理液（日本パーカライジング社製プレパレンZ）、リン酸亜鉛カルシウム処理液（日本パーカライジング社製パルボンドP）に順次鋼管を浸漬し、熱風加熱により乾燥して化成処理皮膜を形成した。該化成処理皮膜の付着量は 4 g / m² であった。次に、鋼管内面に常温でエポキシ樹脂粉体プライマー（日本ペイント社製パウダックスE）を静電スプレー法によって塗装し、熱風加熱炉内で全体を 180℃に加熱してエポキシプライマー層を形成した。該エポキシ

プライマー層の厚みは $100\mu\text{m}$ であった。さらに、二層丸ダイスを用い、外径 42.4mm 、厚さ 1.5mm 、長さ 4040mm のポリエチレン樹脂パイプ（融解開始温度 120°C ）成形時に外面にエチレン・メタクリル酸共重合体よりなる接着剤（融解終了温度 100°C ）を共押し出し法によって被覆し、接着層を形成した。該接着層の厚みは $200\mu\text{m}$ であった。

その後、上記ポリエチレン樹脂パイプを上記鋼管に挿入し、ポリエチレン樹脂パイプの外径が 1.4% 縮径される様に鋼管をロール絞りすることにより、鋼管内面にポリエチレン樹脂パイプを密着させた後、熱風加熱炉内で全体を 115°C に加熱した。鋼管端部よりはみ出したポリエチレン樹脂パイプは切断した。この内面樹脂ライニング鋼管の外面を市販のアルカリ脱脂剤で脱脂し、グリットブラスト処理して除錆した後、市販の有機系シンクリッチペイントを厚さ $75\mu\text{m}$ 塗装し、さらに市販のクリア塗料を厚さ $30\mu\text{m}$ 塗装した。

実施例13

外径 50.8mm 、厚さ 3.3mm 、長さ 3930mm の鋼管を市販のアルカリ脱脂剤で脱脂し、酸洗して除錆した後、チタンコロイドを水に分散させた処理液（日本パーカライジング社製プレパレンZ）、リン酸亜鉛カルシウム処理液（日本パーカライジング社製パルボンドP）に順次鋼管を浸漬し、熱風加熱により乾燥して化成処理皮膜を形成した。該化成処理皮膜の付着量は $4\text{g}/\text{m}^2$ であった。次に、鋼管内面に常温でエポキシ樹脂粉体プライマー（日本ペイント社製パウダックスE）を静電スプレー法によって塗装し、熱風加熱炉内で全体を 180°C に加熱してエポキシプライマー層を形成した。該エポキシプライマー層の厚みは $100\mu\text{m}$ であった。さらに、二層丸ダイスを用い、外径 42.4mm 、厚さ 1.5mm 、長さ 4040mm のポリエチレン樹脂パイプ（融解開始温度 120°C ）成形時に外面にエチレン・酢酸ビニル

共重合体よりなる接着剤（融解終了温度 100℃）を共押し出し法によって被覆し、接着層を形成した。該接着層の厚みは 200 μ mであった。

その後、上記ポリエチレン樹脂パイプを上記鋼管に挿入し、ポリエチレン樹脂パイプの外径が 1.4% 縮径される様に鋼管をロール絞りすることにより、鋼管内面にポリエチレン樹脂パイプを密着させた後、熱風加熱炉内で全体を 115℃ に加熱した。鋼管端部よりはみ出したポリエチレン樹脂パイプは切断した。この内面樹脂ライニング鋼管の外表面を市販のアルカリ脱脂剤で脱脂し、グリットブラスト処理して除錆した後、市販の有機系ジンクリッチペイントを厚さ 75 μ m 塗装し、さらに、市販のクリア塗料を厚さ 30 μ m 塗装した。

実施例14

外径 50.8mm、厚さ 3.3mm、長さ 3930mm の鋼管を市販のアルカリ脱脂剤で脱脂し、酸洗して除錆した後、チタンコロイドを水に分散させた処理液（日本パーカライジング社製プレパレン Z）、リン酸亜鉛カルシウム処理液（日本パーカライジング社製パルボンド P）に順次鋼管を浸漬し、熱風加熱により乾燥して化成処理皮膜を形成した。該化成処理皮膜の付着量は 4 g / m² であった。次に、鋼管内面に常温でエポキシ樹脂粉体プライマー（日本ペイント社製パウダックス E）を静電スプレー法によって塗装し、熱風加熱炉内で全体を 180℃ に加熱してエポキシプライマー層を形成した。該エポキシプライマー層の厚みは 100 μ m であった。さらに、二層丸ダイスを用い、外径 42.4mm、厚さ 1.5mm、長さ 4040mm のポリエチレン樹脂パイプ（融解開始温度 120℃）成形時に外面にアイオノマーよりなる接着剤（融解終了温度 100℃）を共押し出し法によって被覆し、接着層を形成した。該接着層の厚みは 200 μ m であった。

その後、上記ポリエチレン樹脂パイプを上記鋼管に挿入し、ポリ

エチレン樹脂パイプの外径が 1.4%縮径される様に鋼管をロール絞りすることにより、鋼管内面にポリエチレン樹脂パイプを密着させた後、熱風加熱炉内で全体を 115℃に加熱した。鋼管端部よりはみ出したポリエチレン樹脂パイプは切断した。この内面樹脂ライニング鋼管の外面を市販のアルカリ脱脂剤で脱脂し、グリットブラスト処理して除錆した後、市販の有機系ジンクリッチペイントを厚さ75 μm 塗装し、さらに市販のクリア塗料を厚さ30 μm 塗装した。

実施例15

外径50.8mm、厚さ 3.3mm、長さ3930mmの鋼管を市販のアルカリ脱脂剤で脱脂し、酸洗して除錆した後、チタンコロイドを水に分散させた処理液（日本パーカライジング社製プレパレンZ）、リン酸亜鉛カルシウム処理液（日本パーカライジング社製パルボンドP）に順次鋼管を浸漬し、熱風加熱により乾燥して化成処理皮膜を形成した。該化成処理皮膜の付着量は 4 g / m² であった。次に、二層丸ダイスを用い、外径42.4mm、厚さ 1.5mm、長さ4040mmの架橋ポリエチレン樹脂パイプ（融解開始温度 120℃）成形時に外面に無水マレイン酸変性ポリエチレンよりなる接着剤（融解終了温度 100℃）を共押し出し法によって被覆し、接着層を形成した。該接着層の厚みは 200 μm であった。

その後、上記架橋ポリエチレン樹脂パイプを上記鋼管に挿入し、架橋ポリエチレン樹脂パイプの外径が 1.4%縮径される様に鋼管をロール絞りすることにより、鋼管内面に架橋ポリエチレン樹脂パイプを密着させた後、熱風加熱炉内で全体を 115℃に加熱した。鋼管端部よりはみ出した架橋ポリエチレン樹脂パイプは切断した。この内面樹脂ライニング鋼管の外面を市販のアルカリ脱脂剤で脱脂し、グリットブラスト処理して除錆した後、市販のアルキッド系塗料を厚さ25 μm 塗装した。

実施例16

外径50.8mm、厚さ 3.3mm、長さ3930mmの鋼管を市販のアルカリ脱脂剤で脱脂し、酸洗して除錆した後、チタンコロイドを水に分散させた処理液（日本パーカライジング社製プレパレンZ）、リン酸亜鉛カルシウム処理液（日本パーカライジング社製パルボンドP）に順次鋼管を浸漬し、熱風加熱により乾燥して化成処理皮膜を形成した。該化成処理皮膜の付着量は 4 g/m^2 であった。次に、鋼管内面に常温でエポキシ樹脂粉体プライマー（日本ペイント社製パウダックスE）を静電スプレー法によって塗装し、熱風加熱炉内で全体を 180°C に加熱してエポキシプライマー層を形成した。該エポキシプライマー層の厚みは $100 \mu\text{m}$ であった。さらに、二層丸ダイスを用い、外径42.4mm、厚さ 1.5mm、長さ4040mmの架橋ポリエチレン樹脂パイプ（融解開始温度 120°C ）成形時に外面に無水マレイン酸変性ポリエチレンよりなる接着剤（融解終了温度 100°C ）を共押し出し法によって被覆し、接着層を形成した。該接着層の厚みは $200 \mu\text{m}$ であった。

その後、上記架橋ポリエチレン樹脂パイプを上記鋼管に挿入し、架橋ポリエチレン樹脂パイプの外径が 1.4% 縮径される様に鋼管をロール絞りすることにより、鋼管内面に架橋ポリエチレン樹脂パイプを密着させた後、熱風加熱炉内で全体を 115°C に加熱した。鋼管端部よりはみ出した架橋ポリエチレン樹脂パイプは切断した。この内面樹脂ライニング鋼管の外面を市販のアルカリ脱脂剤で脱脂し、グリットブラスト処理して除錆した後、市販のアルキッド系塗料を厚さ $25 \mu\text{m}$ 塗装した。

実施例17

外径50.8mm、厚さ 3.3mm、長さ3930mmの鋼管を市販のアルカリ脱脂剤で脱脂し、酸洗して除錆した後、チタンコロイドを水に分散さ

せた処理液（日本パーカライジング社製プレパレンZ）、リン酸亜鉛カルシウム処理液（日本パーカライジング社製パルボンドP）に順次鋼管を浸漬し、熱風加熱により乾燥して化成処理皮膜を形成した。該化成処理皮膜の付着量は 4 g/m^2 であった。次に、鋼管内面に常温でエポキシ樹脂粉体プライマー（日本ペイント社製パウダックスE）を静電スプレー法によって塗装し、熱風加熱炉内で全体を 180°C に加熱してエポキシプライマー層を形成した。該エポキシプライマー層の厚みは $100 \mu\text{m}$ であった。さらに、二層丸ダイスを用い、外径 42.4mm 、厚さ 1.5mm 、長さ 4040mm の架橋ポリエチレン樹脂パイプ（融解開始温度 120°C ）成形時に外面に無水イタコン酸変性ポリエチレンよりなる接着剤（融解終了温度 100°C ）を共押し出し法によって被覆し、接着層を形成した。該接着層の厚みは $200 \mu\text{m}$ であった。

その後、上記架橋ポリエチレン樹脂パイプを上記鋼管に挿入し、架橋ポリエチレン樹脂パイプの外径が 1.4% 縮径される様に鋼管をロール絞りすることにより、鋼管内面に架橋ポリエチレン樹脂パイプを密着させた後、熱風加熱炉内で全体を 115°C に加熱した。鋼管端部よりはみ出した架橋ポリエチレン樹脂パイプは切断した。この内面樹脂ライニング鋼管の外面を市販のアルカリ脱脂剤で脱脂し、グリットブラスト処理して除錆した後、市販のアルキッド系塗料を厚さ $25 \mu\text{m}$ 塗装した。

実施例18

外径 50.8mm 、厚さ 3.3mm 、長さ 3930mm の鋼管を市販のアルカリ脱脂剤で脱脂し、酸洗して除錆した後、チタンコロイドを水に分散させた処理液（日本パーカライジング社製プレパレンZ）、リン酸亜鉛カルシウム処理液（日本パーカライジング社製パルボンドP）に順次鋼管を浸漬し、熱風加熱により乾燥して化成処理皮膜を形成し

た。該化成処理皮膜の付着量は 4 g/m^2 であった。次に、鋼管内面に常温でエポキシ樹脂粉体プライマー（日本ペイント社製パウダックスE）を静電スプレー法によって塗装し、熱風加熱炉内で全体を 180°C に加熱してエポキシプライマー層を形成した。該エポキシプライマー層の厚みは $100 \mu\text{m}$ であった。さらに、二層丸ダイスを用い、外径 42.4mm 、厚さ 1.5mm 、長さ 4040mm の架橋ポリエチレン樹脂パイプ（融解開始温度 120°C ）成形時に外面にエチレン・無水マレイン酸共重合体よりなる接着剤（融解終了温度 100°C ）を共押し出し法によって被覆し、接着層を形成した。該接着層の厚みは $200 \mu\text{m}$ であった。

その後、上記架橋ポリエチレン樹脂パイプを上記鋼管に挿入し、架橋ポリエチレン樹脂パイプの外径が 1.4% 縮径される様に鋼管をロール絞りすることにより、鋼管内面に架橋ポリエチレン樹脂パイプを密着させた後、熱風加熱炉内で全体を 115°C に加熱した。鋼管端部よりはみ出した架橋ポリエチレン樹脂パイプは切断した。この内面樹脂ライニング鋼管の外面を市販のアルカリ脱脂剤で脱脂し、グリットブラスト処理して除錆した後、市販のアルキッド系塗料を厚さ $25 \mu\text{m}$ 塗装した。

実施例19

外径 50.8mm 、厚さ 3.3mm 、長さ 3930mm の鋼管を市販のアルカリ脱脂剤で脱脂し、酸洗して除錆した後、チタンコロイドを水に分散させた処理液（日本パーカライジング社製プレパレンZ）、リン酸亜鉛カルシウム処理液（日本パーカライジング社製パルボンドP）に順次鋼管を浸漬し、熱風加熱により乾燥して化成処理皮膜を形成した。該化成処理皮膜の付着量は 4 g/m^2 であった。次に、鋼管内面に常温でエポキシ樹脂粉体プライマー（日本ペイント社製パウダックスE）を静電スプレー法によって塗装し、熱風加熱炉内で全体

を 180℃ に加熱してエポキシプライマー層を形成した。該エポキシプライマー層の厚みは 100 μ m であった。さらに、二層丸ダイスを用い、外径 42.4mm、厚さ 1.5mm、長さ 4040mm の架橋ポリエチレン樹脂パイプ（融解開始温度 120℃）成形時に外面にエチレン・無水マレイン酸・アクリル酸共重合体よりなる接着剤（融解終了温度 100℃）を共押し出し法によって被覆し、接着層を形成した。該接着層の厚みは 200 μ m であった。

その後、上記架橋ポリエチレン樹脂パイプを上記鋼管に挿入し、架橋ポリエチレン樹脂パイプの外径が 1.4% 縮径される様に鋼管をロール絞りすることにより、鋼管内面に架橋ポリエチレン樹脂パイプを密着させた後、熱風加熱炉内で全体を 115℃ に加熱した。鋼管端部よりはみ出した架橋ポリエチレン樹脂パイプは切断した。この内面樹脂ライニング鋼管の外面を市販のアルカリ脱脂剤で脱脂し、グリットブラスト処理して除錆した後、市販のアルキッド系塗料を厚さ 25 μ m 塗装した。

実施例 20

外径 50.8mm、厚さ 3.3mm、長さ 3930mm の鋼管を市販のアルカリ脱脂剤で脱脂し、酸洗して除錆した後、チタンコロイドを水に分散させた処理液（日本パーカライジング社製プレパレン Z）、リン酸亜鉛カルシウム処理液（日本パーカライジング社製パルボンド P）に順次鋼管を浸漬し、熱風加熱により乾燥して化成処理皮膜を形成した。該化成処理皮膜の付着量は 4 g / m² であった。次に、鋼管内面に常温でエポキシ樹脂粉体プライマー（日本ペイント社製パウダックス E）を静電スプレー法によって塗装し、熱風加熱炉内で全体を 180℃ に加熱してエポキシプライマー層を形成した。該エポキシプライマー層の厚みは 100 μ m であった。さらに、二層丸ダイスを用い、外径 42.4mm、厚さ 1.5mm、長さ 4040mm の架橋ポリエチレン樹

脂パイプ（融解開始温度 120℃）成形時に外面にエチレン・無水マレイン酸・アクリル酸エステル共重合体よりなる接着剤（融解終了温度 100℃）を共押し出し法によって被覆し、接着層を形成した。該接着層の厚みは 200 μ mであった。

その後、上記架橋ポリエチレン樹脂パイプを上記鋼管に挿入し、架橋ポリエチレン樹脂パイプの外径が 1.4%縮径される様に鋼管をロール絞りすることにより、鋼管内面に架橋ポリエチレン樹脂パイプを密着させた後、熱風加熱炉内で全体を 115℃に加熱した。鋼管端部よりはみ出した架橋ポリエチレン樹脂パイプは切断した。この内面樹脂ライニング鋼管の外面を市販のアルカリ脱脂剤で脱脂し、グリットブラスト処理して除錆した後、市販のアルキッド系塗料を厚さ 25 μ m塗装した。

実施例21

外径50.8mm、厚さ 3.3mm、長さ3930mmの鋼管を市販のアルカリ脱脂剤で脱脂し、酸洗して除錆した後、チタンコロイドを水に分散させた処理液（日本パーカライジング社製プレパレンZ）、リン酸亜鉛カルシウム処理液（日本パーカライジング社製パルボンドP）に順次鋼管を浸漬し、熱風加熱により乾燥して化成処理皮膜を形成した。該化成処理皮膜の付着量は 4 g / m² であった。次に、鋼管内面に常温でエポキシ樹脂粉体プライマー（日本ペイント社製パウダックスE）を静電スプレー法によって塗装し、熱風加熱炉内で全体を 180℃に加熱してエポキシプライマー層を形成した。該エポキシプライマー層の厚みは 100 μ mであった。さらに、二層丸ダイスを用い、外径42.4mm、厚さ 1.5mm、長さ4040mmの架橋ポリエチレン樹脂パイプ（融解開始温度 120℃）成形時に外面にエチレン・アクリル酸共重合体よりなる接着剤（融解終了温度 100℃）を共押し出し法によって被覆し、接着層を形成した。該接着層の厚みは 200 μ m

であった。

その後、上記架橋ポリエチレン樹脂パイプを上記鋼管に挿入し、架橋ポリエチレン樹脂パイプの外径が 1.4% 縮径される様に鋼管をロール絞りすることにより、鋼管内面に架橋ポリエチレン樹脂パイプを密着させた後、熱風加熱炉内で全体を 115℃ に加熱した。鋼管端部よりはみ出した架橋ポリエチレン樹脂パイプは切断した。この内面樹脂ライニング鋼管の外面を市販のアルカリ脱脂剤で脱脂し、グリットブラスト処理して除錆した後、市販のアルキッド系塗料を厚さ 25 μm 塗装した。

実施例 22

外径 50.8mm、厚さ 3.3mm、長さ 3930mm の鋼管を市販のアルカリ脱脂剤で脱脂し、酸洗して除錆した後、チタンコロイドを水に分散させた処理液（日本パーカライジング社製プレパレン Z）、リン酸亜鉛カルシウム処理液（日本パーカライジング社製パルボンド P）に順次鋼管を浸漬し、熱風加熱により乾燥して化成処理皮膜を形成した。該化成処理皮膜の付着量は 4 g/m^2 であった。次に、鋼管内面に常温でエポキシ樹脂粉体プライマー（日本ペイント社製パウダックス E）を静電スプレー法によって塗装し、熱風加熱炉内で全体を 180℃ に加熱してエポキシプライマー層を形成した。該エポキシプライマー層の厚みは 100 μm であった。さらに、二層丸ダイスを用い、外径 42.4mm、厚さ 1.5mm、長さ 4040mm の架橋ポリエチレン樹脂パイプ（融解開始温度 120℃）成形時に外面にエチレン・アクリル酸エステル共重合体よりなる接着剤（融解終了温度 100℃）を共押し出し法によって被覆し、接着層を形成した。該接着層の厚みは 200 μm であった。

その後、上記架橋ポリエチレン樹脂パイプを上記鋼管に挿入し、架橋ポリエチレン樹脂パイプの外径が 1.4% 縮径される様に鋼管を

ロール絞りすることにより、鋼管内面に架橋ポリエチレン樹脂パイプを密着させた後、熱風加熱炉内で全体を 115℃に加熱した。鋼管端部よりはみ出した架橋ポリエチレン樹脂パイプは切断した。この内面樹脂ライニング鋼管の外面を市販のアルカリ脱脂剤で脱脂し、グリットブラスト処理して除錆した後、市販のアルキッド系塗料を厚さ 25 μ m 塗装した。

実施例 23

外径 50.8mm、厚さ 3.3mm、長さ 3930mm の鋼管を市販のアルカリ脱脂剤で脱脂し、酸洗して除錆した後、チタンコロイドを水に分散させた処理液（日本パーカライジング社製プレパレン Z）、リン酸亜鉛カルシウム処理液（日本パーカライジング社製パルボンド P）に順次鋼管を浸漬し、熱風加熱により乾燥して化成処理皮膜を形成した。該化成処理皮膜の付着量は 4 g / m² であった。次に、鋼管内面に常温でエポキシ樹脂粉体プライマー（日本ペイント社製パウダックス E）を静電スプレー法によって塗装し、熱風加熱炉内で全体を 180℃に加熱してエポキシプライマー層を形成した。該エポキシプライマー層の厚みは 100 μ m であった。さらに、二層丸ダイスを用い、外径 42.4mm、厚さ 1.5mm、長さ 4040mm の架橋ポリエチレン樹脂パイプ（融解開始温度 120℃）成形時に外面にエチレン・メタクリル酸共重合体よりなる接着剤（融解終了温度 100℃）を共押し出し法によって被覆し、接着層を形成した。該接着層の厚みは 200 μ m であった。

その後、上記架橋ポリエチレン樹脂パイプを上記鋼管に挿入し、架橋ポリエチレン樹脂パイプの外径が 1.4% 縮径される様に鋼管をロール絞りすることにより、鋼管内面に架橋ポリエチレン樹脂パイプを密着させた後、熱風加熱炉内で全体を 115℃に加熱した。鋼管端部よりはみ出した架橋ポリエチレン樹脂パイプは切断した。この

内面樹脂ライニング鋼管の外面を市販のアルカリ脱脂剤で脱脂し、グリットブラスト処理して除錆した後、市販のアルキッド系塗料を厚さ25 μ m 塗装した。

実施例24

外径50.8mm、厚さ 3.3mm、長さ3930mmの鋼管を市販のアルカリ脱脂剤で脱脂し、酸洗して除錆した後、チタンコロイドを水に分散させた処理液（日本パーカライジング社製プレパレンZ）、リン酸亜鉛カルシウム処理液（日本パーカライジング社製パルボンドP）に順次鋼管を浸漬し、熱風加熱により乾燥して化成処理皮膜を形成した。該化成処理皮膜の付着量は4 g / m² であった。次に、鋼管内面に常温でエポキシ樹脂粉体プライマー（日本ペイント社製パウダックスE）を静電スプレー法によって塗装し、熱風加熱炉内で全体を180℃に加熱してエポキシプライマー層を形成した。該エポキシプライマー層の厚みは100 μ m であった。さらに、二層丸ダイスを用い、外径42.4mm、厚さ 1.5mm、長さ4040mmの架橋ポリエチレン樹脂パイプ（融解開始温度 120℃）成形時に外面にエチレン・酢酸ビニル共重合体よりなる接着剤（融解終了温度 100℃）を共押し出し法によって被覆し、接着層を形成した。該接着層の厚みは200 μ m であった。

その後、上記架橋ポリエチレン樹脂パイプを上記鋼管に挿入し、架橋ポリエチレン樹脂パイプの外径が1.4%縮径される様に鋼管をロール絞りすることにより、鋼管内面に架橋ポリエチレン樹脂パイプを密着させた後、熱風加熱炉内で全体を115℃に加熱した。鋼管端部よりはみ出した架橋ポリエチレン樹脂パイプは切断した。この内面樹脂ライニング鋼管の外面を市販のアルカリ脱脂剤で脱脂し、グリットブラスト処理して除錆した後、市販のアルキッド系塗料を厚さ25 μ m 塗装した。

実施例 25

外径50.8mm、厚さ 3.3mm、長さ3930mmの鋼管を市販のアルカリ脱脂剤で脱脂し、酸洗して除錆した後、チタンコロイドを水に分散させた処理液（日本パーカライジング社製プレパレンZ）、リン酸亜鉛カルシウム処理液（日本パーカライジング社製パルボンドP）に順次鋼管を浸漬し、熱風加熱により乾燥して化成処理皮膜を形成した。該化成処理皮膜の付着量は 4 g/m^2 であった。次に、鋼管内面に常温でエポキシ樹脂粉体プライマー（日本ペイント社製パウダックスE）を静電スプレー法によって塗装し、熱風加熱炉内で全体を 180°C に加熱してエポキシプライマー層を形成した。該エポキシプライマー層の厚みは $100 \mu\text{m}$ であった。さらに、二層丸ダイスを用い、外径42.4mm、厚さ 1.5mm、長さ4040mmの架橋ポリエチレン樹脂パイプ（融解開始温度 120°C ）成形時に外面にアイオノマーよりなる接着剤（融解終了温度 100°C ）を共押し出し法によって被覆し、接着層を形成した。該接着層の厚みは $200 \mu\text{m}$ であった。

その後、上記架橋ポリエチレン樹脂パイプを上記鋼管に挿入し、架橋ポリエチレン樹脂パイプの外径が 1.4%縮径される様に鋼管をロール絞りすることにより、鋼管内面に架橋ポリエチレン樹脂パイプを密着させた後、熱風加熱炉内で全体を 115°C に加熱した。鋼管端部よりはみ出した架橋ポリエチレン樹脂パイプは切断した。この内面樹脂ライニング鋼管の外面を市販のアルカリ脱脂剤で脱脂し、グリットブラスト処理して除錆した後、市販のアルキッド系塗料を厚さ $25 \mu\text{m}$ 塗装した。

比較例 1

外径34.0mm、厚さ 3.2mm、長さ4000mmの鋼管を市販のアルカリ脱脂剤で脱脂し、酸洗して除錆した後、チタンコロイドを水に分散させた処理液（日本パーカライジング社製プレパレンZ）、リン酸亜

鉛カルシウム処理液（日本パーカライジング社製パルボンドP）に順次鋼管を浸漬し、熱風加熱により乾燥して化成処理皮膜を形成した。該化成処理皮膜の付着量は 4 g/m^2 であった。次に、鋼管内面に常温でエポキシ樹脂粉体プライマー（日本ペイント社製パウダックスE）を静電スプレー法によって塗装し、熱風加熱炉内で全体を 180°C に加熱してエポキシプライマー層を形成した。該エポキシプライマー層の厚みは $100 \mu\text{m}$ であった。さらに、二層丸ダイスを用い、ポリエチレン樹脂パイプ（融解開始温度 120°C ）成形時に外面に無水マレイン酸変性ポリエチレンよりなる接着剤（融解終了温度 130°C ）を共押し出し法によって被覆し、接着層を形成した後、径方向に13%縮径するように延伸し、外径26.1mm、厚さ 1.5mm、長さ4500mmのポリエチレン樹脂パイプを作製した。該接着層の厚みは $200 \mu\text{m}$ であった。

その後、上記ポリエチレン樹脂パイプを上記鋼管に挿入し、高周波誘導加熱により鋼管表面温度を 200°C に加熱してポリエチレン樹脂パイプを形状復元させた。鋼管端部よりはみ出したポリエチレン樹脂パイプは切断した。

比較例 2

外径34.0mm、厚さ 3.2mm、長さ4000mmの鋼管を市販のアルカリ脱脂剤で脱脂し、酸洗して除錆した後、リン酸亜鉛カルシウム処理液（日本パーカライジング社製パルボンドP）に鋼管を浸漬し、熱風加熱により乾燥して化成処理皮膜を形成した。該化成処理皮膜の付着量は 4 g/m^2 であった。次に、鋼管内面に常温でエポキシ樹脂粉体プライマー（日本ペイント社製パウダックスE）を静電スプレー法によって塗装し、熱風加熱炉内で全体を 180°C に加熱してエポキシプライマー層を形成した。該エポキシプライマー層の厚みは $100 \mu\text{m}$ であった。さらに、二層丸ダイスを用い、ポリエチレン樹脂

パイプ（融解開始温度 120℃）成形時に外面に無水マレイン酸変性ポリエチレンよりなる接着剤（融解終了温度 130℃）を共押し出し法によって被覆し、接着層を形成した後、径方向に13%縮径するように延伸し、外径26.1mm、厚さ 1.5mm、長さ4500mmのポリエチレン樹脂パイプを作製した。該接着層の厚みは 200 μ mであった。

その後、上記ポリエチレン樹脂パイプを上記鋼管に挿入し、高周波誘導加熱により鋼管表面温度を 200℃に加熱してポリエチレン樹脂パイプを形状復元させた。鋼管端部よりはみ出したポリエチレン樹脂パイプは切断した。

比較例 3

外径34.0mm、厚さ 3.2mm、長さ4000mmの鋼管を市販のアルカリ脱脂剤で脱脂し、酸洗して除錆した後、チタンコロイドを水に分散させた処理液（日本パーカライジング社製プレパレン Z）、リン酸亜鉛カルシウム処理液（日本パーカライジング社製パルボンド P）に順次鋼管を浸漬し、熱風加熱により乾燥して化成処理皮膜を形成した。該化成処理皮膜の付着量は 4 g / m² であった。次に、鋼管内面に常温でエポキシ樹脂粉体プライマー（日本ペイント社製パウダックス E）を静電スプレー法によって塗装し、熱風加熱炉内で全体を 180℃に加熱してエポキシプライマー層を形成した。該エポキシプライマー層の厚みは 100 μ mであった。さらに、二層丸ダイスを用い、架橋ポリエチレン樹脂パイプ（融解開始温度 120℃）成形時に外面に無水マレイン酸変性ポリエチレンよりなる接着剤（融解終了温度 130℃）を共押し出し法によって被覆し、接着層を形成する際、径方向に30%縮径するように延伸し、外径26.1mm、厚さ 1.5mm、長さ4500mmの架橋ポリエチレン樹脂パイプを作製した。該接着層の厚みは 200 μ mであった。

その後、上記架橋ポリエチレン樹脂パイプを上記鋼管に挿入し、

高周波誘導加熱により鋼管表面温度を 200℃に加熱して架橋ポリエチレン樹脂パイプを形状復元させた。鋼管端部よりはみ出した架橋ポリエチレン樹脂パイプは切断した。

比較例 4

外径34.0mm、厚さ 3.2mm、長さ4000mmの鋼管を市販のアルカリ脱脂剤で脱脂し、酸洗して除錆した後、リン酸亜鉛カルシウム処理液（日本パーカライジング社製パルボンドP）に鋼管を浸漬し、熱風加熱により乾燥して化成処理皮膜を形成した。該化成処理皮膜の付着量は 4 g/m^2 であった。次に、鋼管内面に常温でエポキシ樹脂粉体プライマー（日本ペイント社製パウダックスE）を静電スプレー法によって塗装し、熱風加熱炉内で全体を 180℃に加熱してエポキシプライマー層を形成した。該エポキシプライマー層の厚みは $100 \mu\text{m}$ であった。さらに、二層丸ダイスを用い、架橋ポリエチレン樹脂パイプ（融解開始温度 120℃）成形時に外面に無水マレイン酸変性ポリエチレンよりなる接着剤（融解終了温度 130℃）を共押し出し法によって被覆し、接着層を形成する際、径方向に30%縮径するように延伸し、外径26.1mm、厚さ 1.5mm、長さ4500mmの架橋ポリエチレン樹脂パイプを作製した。該接着層の厚みは $200 \mu\text{m}$ であった。

その後、上記架橋ポリエチレン樹脂パイプを上記鋼管に挿入し、高周波誘導加熱により鋼管表面温度を 200℃に加熱して架橋ポリエチレン樹脂パイプを形状復元させた。鋼管端部よりはみ出した架橋ポリエチレン樹脂パイプは切断した。

比較例 5

外径50.8mm、厚さ 3.3mm、長さ3930mmの鋼管を市販のアルカリ脱脂剤で脱脂し、酸洗して除錆した後、リン酸亜鉛カルシウム処理液（日本パーカライジング社製パルボンドP）に鋼管を浸漬し、熱風

加熱により乾燥して化成処理皮膜を形成した。該化成処理皮膜の付着量は 4 g/m^2 であり、その平均粒径は $15 \mu\text{m}$ 程度であった。次に、鋼管内面に常温でエポキシ樹脂粉体プライマー（日本ペイント社製パウダックスE）を静電スプレー法によって塗装し、熱風加熱炉内で全体を 180°C に加熱してエポキシプライマー層を形成した。該エポキシプライマー層の厚みは $100 \mu\text{m}$ であった。さらに、二層丸ダイスを用い、外径 42.4mm 、厚さ 1.5mm 、長さ 4040mm のポリエチレン樹脂パイプ（融解開始温度 120°C ）成形時に外面に無水マレイン酸変性ポリエチレンよりなる接着剤（融解終了温度 100°C ）を共押し出し法によって被覆し、接着層を形成した。該接着層の厚みは $200 \mu\text{m}$ であった。

その後、上記ポリエチレン樹脂パイプを上記鋼管に挿入し、ポリエチレン樹脂パイプの外径が 1.4% 縮径される様に鋼管をロール絞りすることにより、鋼管内面にポリエチレン樹脂パイプを密着させた後、熱風加熱炉内で全体を 115°C に加熱した。鋼管端部よりはみ出したポリエチレン樹脂パイプは切断した。

比較例 6

外径 50.8mm 、厚さ 3.3mm 、長さ 3930mm の鋼管を市販のアルカリ脱脂剤で脱脂し、酸洗して除錆した後、リン酸亜鉛カルシウム処理液（日本パーカライジング社製パルボンドP）に鋼管を浸漬し、熱風加熱により乾燥して化成処理皮膜を形成した。該化成処理皮膜の付着量は 4 g/m^2 であった。次に、鋼管内面に常温でエポキシ樹脂粉体プライマー（日本ペイント社製パウダックスE）を静電スプレー法によって塗装し、熱風加熱炉内で全体を 180°C に加熱してエポキシプライマー層を形成した。該エポキシプライマー層の厚みは $100 \mu\text{m}$ であった。さらに、二層丸ダイスを用い、外径 42.4mm 、厚さ 1.5mm 、長さ 4040mm の架橋ポリエチレン樹脂パイプ（融解開始温度

120℃) 成形時に外面に無水マレイン酸変性ポリエチレンよりなる接着剤(融解終了温度 100℃)を共押し出し法によって被覆し、接着層を形成した。該接着層の厚みは 200 μ mであった。

その後、上記架橋ポリエチレン樹脂パイプを上記鋼管に挿入し、架橋ポリエチレン樹脂パイプの外径が 1.4%縮径される様に鋼管をロール絞りすることにより、鋼管内面に架橋ポリエチレン樹脂パイプを密着させた後、熱風加熱炉内で全体を 115℃に加熱した。鋼管端部よりはみ出した架橋ポリエチレン樹脂パイプは切断した。

実施例 1~25、比較例 1~6 の樹脂ライニング鋼管について、鋼管と内面の樹脂パイプとの剪断接着力を測定した。剪断接着力の測定は、製造した樹脂ライニング鋼管を 20mm長さに切断し、治具を用いて鋼管部分のみ支え、内面の樹脂ライニング層のみを 10mm/min の条件で押し抜くことにより行い、この時の押し抜き力より剪断接着力を求めた。サンプルは各樹脂ライニング鋼管から 3 個ずつ採取し、平均値を求めた。剪断接着力の単位は MPa である。測定中の温度は一律 23℃とした。樹脂ライニング鋼管に 60℃の温水や 95℃の熱水を 1 年間通水した後の剪断接着力も併せて測定した。各例の条件と測定結果を表 1 a、1 b、2 a、2 b、3 a、3 b、4 a、4 b に示す。

実施例 1~25の初期剪断接着力はいずれも 2.0MPa以上であり、好ましい範囲である 4.0MPaという高い値を示しており、60℃の温水や 95℃の熱水を 1 年間通水した後の剪断接着力も比較例 1~4 に比べて著しく高いことがわかる。

さらに、実施例、比較例の樹脂ライニング鋼管について、寒冷地での使用を想定した凍結解氷試験を行った。凍結解氷試験は、製造した樹脂ライニング鋼管を 150mm長さに切断し、水道水を張った容器の中に立てて 1/3 ほど浸漬させ、-20℃になるまで恒温槽に入

れて凍結した後、取り出して60℃になるまで恒温槽に入れて解氷することにより行った。この作業を1500回繰り返し、内面の樹脂ライニング層が剥離するまでの回数を測定した。その測定結果も表1b、2b、3b、4bに示す。

実施例1～25ではいずれも内面の樹脂ライニング層に剥離が生じていないが、比較例1～6では少ない回数で内面の樹脂ライニング層に剥離が生じていた。

表1a

例	鋼管内面			鋼管外面
	プラスチック層	接着層	下地処理等	
実施例1	ポリエチレン樹脂	無水マレイン酸変性 ポリエチレン	リン酸亜鉛 カルシウム*	ジंकリッチ ペイント塗装
実施例2	ポリエチレン樹脂	無水マレイン酸変性 ポリエチレン	リン酸亜鉛 カルシウム* +エポキシ樹脂 粉体プライマー	亜鉛めっき
実施例3	ポリエチレン樹脂	無水マレイン酸変性 ポリエチレン	リン酸亜鉛 カルシウム* +エポキシ樹脂 粉体プライマー	一次防錆塗装
実施例4	ポリエチレン樹脂	無水マレイン酸変性 ポリエチレン	リン酸亜鉛 カルシウム* +エポキシ樹脂 粉体プライマー	ジंकリッチ ペイント塗装
実施例5	ポリエチレン樹脂	無水マレイン酸変性 ポリエチレン	リン酸亜鉛 カルシウム* +エポキシ樹脂 粉体プライマー	ポリエチレン 被覆

* 結晶粒微細化処理あり

表 1 b

例	剪断接着力 (MPa)			凍結解氷試験
	初期	60℃温水 1 年間 通水後	95℃熱水 1 年間 通水後	剥離するまでの回数
実施例 1	4.0	3.6	3.2	1500 回で剥離なし
実施例 2	4.0	3.8	3.6	1500 回で剥離なし
実施例 3	4.0	3.8	3.6	1500 回で剥離なし
実施例 4	4.0	3.8	3.6	1500 回で剥離なし
実施例 5	4.0	3.8	3.6	1500 回で剥離なし

表 2 a

例	鋼管内面			鋼管外面
	プラスチック層	接着層	下地処理等	
実施例 6	ポリエチレン樹脂	無水イタコン酸 変性 ポリエチレン	リン酸亜鉛 カルシウム* +エポキシ樹脂粉 体プライマー	ジンクリッチ ペイント塗装
実施例 7	ポリエチレン樹脂	エチレン・無水 マレイン酸 共重合体	リン酸亜鉛 カルシウム* +エポキシ樹脂粉 体プライマー	ジンクリッチ ペイント塗装
実施例 8	ポリエチレン樹脂	エチレン・無水 マレイン酸・ アクリル酸 共重合体	リン酸亜鉛 カルシウム* +エポキシ樹脂粉 体プライマー	ジンクリッチ ペイント塗装
実施例 9	ポリエチレン樹脂	エチレン・無水 マレイン酸・ アクリル酸エス テル共重合体	リン酸亜鉛 カルシウム* +エポキシ樹脂粉 体プライマー	ジンクリッチ ペイント塗装
実施例 10	ポリエチレン樹脂	エチレン・ アクリル酸 共重合体	リン酸亜鉛 カルシウム* +エポキシ樹脂粉 体プライマー	ジンクリッチ ペイント塗装
実施例 11	ポリエチレン樹脂	エチレン・ アクリル酸エス テル共重合体	リン酸亜鉛 カルシウム* +エポキシ樹脂粉 体プライマー	ジンクリッチ ペイント塗装
実施例 12	ポリエチレン樹脂	エチレン・ メタクリル酸共 重合体	リン酸亜鉛 カルシウム* +エポキシ樹脂粉 体プライマー	ジンクリッチ ペイント塗装
実施例 13	ポリエチレン樹脂	エチレン・ 酢酸ビニル共 重合体	リン酸亜鉛 カルシウム* +エポキシ樹脂粉 体プライマー	ジンクリッチ ペイント塗装
実施例 14	ポリエチレン樹脂	アイオノマー	リン酸亜鉛 カルシウム* +エポキシ樹脂粉 体プライマー	ジンクリッチ ペイント塗装

* 結晶粒微細化処理あり

表 2 b

例	剪断接着力 (MPa)			凍結解氷試験
	初期	60℃温水 1 年間 通水後	95℃熱水 1 年間 通水後	剥離するまでの回数
実施例 6	4.0	3.8	3.6	1500 回で剥離なし
実施例 7	4.0	3.8	3.6	1500 回で剥離なし
実施例 8	4.0	3.8	3.6	1500 回で剥離なし
実施例 9	4.0	3.8	3.6	1500 回で剥離なし
実施例 10	4.0	3.8	3.6	1500 回で剥離なし
実施例 11	4.0	3.8	3.6	1500 回で剥離なし
実施例 12	4.0	3.8	3.6	1500 回で剥離なし
実施例 13	4.0	3.8	3.6	1500 回で剥離なし
実施例 14	4.0	3.8	3.6	1500 回で剥離なし

表 3 a

例	鋼管内面			鋼管外面
	プラスチック層	接着層	下地処理等	
実施例 15	架橋ポリエチレン樹脂	無水マレイン酸変性ポリエチレン	リン酸亜鉛カルシウム*	一次防錆塗装
実施例 16	架橋ポリエチレン樹脂	無水マレイン酸変性ポリエチレン	リン酸亜鉛カルシウム* +エポキシ樹脂粉体プライマー	一次防錆塗装
実施例 17	架橋ポリエチレン樹脂	無水イタコン酸変性ポリエチレン	リン酸亜鉛カルシウム* +エポキシ樹脂粉体プライマー	一次防錆塗装
実施例 18	架橋ポリエチレン樹脂	エチレン・無水マレイン酸共重合体	リン酸亜鉛カルシウム* +エポキシ樹脂粉体プライマー	一次防錆塗装
実施例 19	架橋ポリエチレン樹脂	エチレン・無水マレイン酸・アクリル酸共重合体	リン酸亜鉛カルシウム* +エポキシ樹脂粉体プライマー	一次防錆塗装
実施例 20	架橋ポリエチレン樹脂	エチレン・無水マレイン酸・アクリル酸エステル共重合体	リン酸亜鉛カルシウム* +エポキシ樹脂粉体プライマー	一次防錆塗装
実施例 21	架橋ポリエチレン樹脂	エチレン・アクリル酸共重合体	リン酸亜鉛カルシウム* +エポキシ樹脂粉体プライマー	一次防錆塗装
実施例 22	架橋ポリエチレン樹脂	エチレン・アクリル酸エステル共重合体	リン酸亜鉛カルシウム* +エポキシ樹脂粉体プライマー	一次防錆塗装
実施例 23	架橋ポリエチレン樹脂	エチレン・メタクリル酸共重合体	リン酸亜鉛カルシウム* +エポキシ樹脂粉体プライマー	一次防錆塗装
実施例 24	架橋ポリエチレン樹脂	エチレン・酢酸ビニル共重合体	リン酸亜鉛カルシウム* +エポキシ樹脂粉体プライマー	一次防錆塗装
実施例 25	架橋ポリエチレン樹脂	アイオノマー	リン酸亜鉛カルシウム* +エポキシ樹脂粉体プライマー	一次防錆塗装

* 結晶粒微細化処理あり

表 3 b

例	剪断接着力 (MPa)			凍結解氷試験
	初期	60℃温水 1 年間 通水後	95℃熱水 1 年間 通水後	剥離するまでの回数
実施例 15	4.0	3.6	3.2	1500 回で剥離なし
実施例 16	4.0	3.8	3.6	1500 回で剥離なし
実施例 17	4.0	3.8	3.6	1500 回で剥離なし
実施例 18	4.0	3.8	3.6	1500 回で剥離なし
実施例 19	4.0	3.8	3.6	1500 回で剥離なし
実施例 20	4.0	3.8	3.6	1500 回で剥離なし
実施例 21	4.0	3.8	3.6	1500 回で剥離なし
実施例 22	4.0	3.8	3.6	1500 回で剥離なし
実施例 23	4.0	3.8	3.6	1500 回で剥離なし
実施例 24	4.0	3.8	3.6	1500 回で剥離なし
実施例 25	4.0	3.8	3.6	1500 回で剥離なし

表 4 a

例	鋼管内面			鋼管外面
	プラスチック層	接着層	下地処理等	
比較例 1	ポリエチレン樹脂	無水マレイン酸変性 ポリエチレン	リン酸亜鉛 カルシウム* +エポキシ樹脂粉体 プライマー	—
比較例 2	ポリエチレン樹脂	無水マレイン酸変性 ポリエチレン	リン酸亜鉛 カルシウム** +エポキシ樹脂粉体 プライマー	—
比較例 3	架橋ポリエチレン樹脂	無水マレイン酸変性 ポリエチレン	リン酸亜鉛 カルシウム* +エポキシ樹脂粉体 プライマー	—
比較例 4	架橋ポリエチレン樹脂	無水マレイン酸変性 ポリエチレン	リン酸亜鉛 カルシウム** +エポキシ樹脂粉体 プライマー	—
比較例 5	ポリエチレン樹脂	無水マレイン酸変性 ポリエチレン	リン酸亜鉛 カルシウム** +エポキシ樹脂粉体 プライマー	—
比較例 6	架橋ポリエチレン樹脂	無水マレイン酸変性 ポリエチレン	リン酸亜鉛 カルシウム** +エポキシ樹脂粉体 プライマー	—

* 結晶粒微細化処理あり

** 結晶粒微細化処理なし

表 4 b

例	剪断接着力 (MPa)			凍結解氷試験
	初期	60℃温水 1 年間 通水後	95℃熱水 1 年間 通水後	剥離するまでの回数
比較例 1	3.2	1.6	0.8	300 回で剥離発生
比較例 2	1.6	0.8	0.4	150 回で剥離発生
比較例 3	3.2	1.6	0.8	300 回で剥離発生
比較例 4	1.6	0.8	0.4	150 回で剥離発生
比較例 5	4.0	3.8	3.6	500 回で剥離発生
比較例 6	4.0	3.8	3.6	500 回で剥離発生

これらの表から、本発明の樹脂ライニング鋼管については、寒冷地でも長い期間に渡って鋼管と内面樹脂ライニング層との密着性に優れていることが判明した。

産業上の利用可能性

本発明によれば、鋼管を絞ることによって鋼管の内径に対してプラスチックパイプの外径が大きくなろうとする膨張力を残したまま内面ライニングし、さらに鋼管とプラスチックパイプとの間に接着層および結晶粒微細化処理を行い密着力を強化したリン酸塩の化成処理皮膜を設け、必要に応じエポキシプライマー層を設けることによって、寒冷地でも長い期間に渡って鋼管と内面樹脂ライニング層との密着性に優れた給水、給湯、空調、消火、排水等の配管等に用いる樹脂ライニング鋼管を提供することができる。

請 求 の 範 囲

1. 鋼管、あるいは外面に亜鉛めっきを施した鋼管の内面に接着層を有し、更にその内側にプラスチック層を有し、該鋼管と該プラスチック層との初期剪断接着力が2.0MPa以上であり、前記鋼管が予め内面に下地処理した鋼管であり、前記下地処理として、結晶粒微細化処理を行ったリン酸塩の化成処理皮膜を施したことを特徴とする樹脂ライニング鋼管。

2. 前記プラスチック層が、ポリオレフィン樹脂または架橋ポリオレフィン樹脂であることを特徴とする請求項1に記載の樹脂ライニング鋼管。

3. 前記接着層が、無水マレイン酸変性ポリオレフィン、無水イタコン酸変性ポリオレフィン、エチレン・無水マレイン酸共重合体、エチレン・無水マレイン酸・アクリル酸共重合体、エチレン・無水マレイン酸・アクリル酸エステル共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・アクリル酸エステル共重合体、エチレン・メタクリル酸共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、アイオノマーのうち1つまたは2つ以上よりなり、且つ、当該接着層の融解終了温度が、前記プラスチック層の使用温度超で融解開始温度未満であることを特徴とする請求項1または2に記載の樹脂ライニング鋼管。

4. 前記鋼管と前記接着層との間にエポキシプライマー層を有することを特徴とする請求項1乃至3のいずれか一つに記載の樹脂ライニング鋼管。

5. 前記樹脂ライニング鋼管の外面に、亜鉛めっきの代わりに一次防錆塗装、ジンクリッチペイント塗装、またはポリオレフィン被覆を有することを特徴とする請求項1乃至4のいずれか一つに記載

の樹脂ライニング鋼管。

6. 前記樹脂ライニング鋼管を製造するに際し、鋼管に下地処理を施し、あるいは鋼管に下地処理を施し次にエポキシプライマー層を施し、鋼管内径よりも小さい外径の外面に接着層を有したプラスチックパイプを前記鋼管に挿入し、当該鋼管を絞ることによりプラスチックパイプを鋼管に密着せしめ、そして接着層の融解終了温度以上で且つプラスチックパイプの融解開始温度未満で加熱することを特徴とする請求項1乃至5のいずれか一つに記載の樹脂ライニング鋼管の製造方法。

7. 前記鋼管を絞る際に、プラスチックパイプの外径が 0.5～10%縮径される様に当該鋼管を絞ることを特徴とする請求項6に記載の樹脂ライニング鋼管の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/09697

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ B29C63/48, B29C63/34, B32B1/08, B32B15/08, C23C22/07,
F16L9/147

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ B29C63/00-63/48, B32B1/00-35/00, C23C22/00-22/86,
F16L9/00-11/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
<u>Y</u>	JP 54-112977 A (Nippon Steel Corp.), 04 September, 1979 (04.09.79), Page 4, upper right column, line 7 to lower left column, line 10 (Family: none)	<u>1-7</u>
<u>Y</u>	JP 2988302 B2 (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 13 December, 1999 (13.12.99), Claims; Par. Nos. [0025] to [0026] & JP 8-187820 A	<u>1-7</u>
<u>Y</u>	JP 5-293931 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 09 November, 1993 (09.11.93), Claims; Par. No. [0011]. (Family: none)	<u>1-7</u>

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search
16 October, 2003 (16.10.03)

Date of mailing of the international search report
28 October, 2003 (28.10.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09697

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
<u>Y</u>	JP 8-159368 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 21 June, 1996 (21.06.96), Claims; Par. No. [0022] (Family: none)	<u>1-7</u>
<u>Y</u>	JP 9-70927 A (NKK Corp.), 18 March, 1997 (18.03.97), Claims; Par. No. [0017] (Family: none)	<u>1-7</u>
<u>Y</u>	US 3597283 A (THE LUBRIZOL CORP.), 03 August, 1971 (03.08.71), Full text & JP 50-14223 B1	<u>1-7</u>
<u>Y</u>	JP 61-7472 B2 (Nihon Parkerizing Co., Ltd.), 06 March, 1986 (06.03.86), Claims; tables 1, 2 & JP 57-82478 A	<u>1-7</u>
<u>Y</u>	US 4517030 A (TOYOTA MOTOR CORP.), 14 May, 1985 (14.05.85), Claims; table 1 & JP 60-39170 A & JP 62-9190 B2	<u>1-7</u>
<u>Y</u>	EP 56675 A2 (NIPPON PAINT CO., LTD.), 28 July, 1982 (28.07.82), Full text & EP 56675 B1 & JP 57-120678 A & JP 58-55229 B2	<u>1-7</u>
<u>Y</u>	US 4950339 A (METALLGESELLSCHAFT AG.), 21 August, 1990 (21.08.90), Column 3, lines 42 to 52; EXAMPLE & EP 327153 A2 & EP 327153 B1 & JP 1-259180 A & JP 2713334 B2	<u>1-7</u>
<u>Y</u>	JP 2-6014 A (Togawa Rubber Co., Ltd.), 10 January, 1990 (10.01.90), Claims; Page 2, upper right column, lines 6 to 20, lower left column, line 14 to lower right column, line 3; drawings (Family: none)	<u>5</u>
<u>E, A</u>	JP 2003-294174 A (Nippon Steel Corp.), 15 October, 2003 (15.10.03), (Family: none)	<u>1-7</u>

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ B29C 63/48, B29C 63/34, B32B 1/08,
B32B 15/08, C23C 22/07, F16L 9/147

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ B29C 63/00 - 63/48, B32B 1/00 - 35/00,
C23C 22/00 - 22/86, F16L 9/00 - 11/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
<u>Y</u>	J P 54-112977 A (新日本製鉄株式会社) 1979.09.04, 第4頁右上欄第7行-左下欄第10行 (ファミリーなし)	<u>1-7</u>
<u>Y</u>	J P 2988302 B2 (住友金属工業株式会社) 1999.12.13, 特許請求の範囲, 段落【0025】-【0026】 & J P 8-187820 A	<u>1-7</u>

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16.10.03

国際調査報告の発送日

28.10.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

斎藤 克也



4 F

9344

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
<u>Y</u>	JP 5-293931 A (積水化学工業株式会社) 1993. 11. 09, 特許請求の範囲, 段落【0011】 (ファミリーなし)	<u>1-7</u>
<u>Y</u>	JP 8-159368 A (三菱化学株式会社) 1996. 06. 21, 特許請求の範囲, 段落【0022】 (ファミリーなし)	<u>1-7</u>
<u>Y</u>	JP 9-70927 A (日本鋼管株式会社) 1997. 03. 18, 特許請求の範囲, 段落【0017】 (ファミリーなし)	<u>1-7</u>
<u>Y</u>	US 3597283 A (THE LUBRIZOL CORPORATION) 1971. 08. 03, 文献全体 & JP 50-14223 B1	<u>1-7</u>
<u>Y</u>	JP 61-7472 B2 (日本パーカライジング株式会社) 1986. 03. 06, 特許請求の範囲, 表1, 表2 & JP 57-82478 A	<u>1-7</u>
<u>Y</u>	US 4517030 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 1985. 05. 14, Claims, TABLE 1 & JP 60-39170 A & JP 62-9190 B2	<u>1-7</u>
<u>Y</u>	EP 56675 A2 (NIPPON PAINT COMPANY, LTD) 1982. 07. 28, 文献全体 & EP 56675 B1 & JP 57-120678 A & JP 58-55229 B2	<u>1-7</u>
<u>Y</u>	US 4950339 A (METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT) 1990. 08. 21, 第3欄第47-52行, EXAMPLE & EP 327153 A2 & EP 327153 B1 & JP 1-259180 A & JP 2713334 B2	<u>1-7</u>
<u>Y</u>	JP 2-6014 A (株式会社十川ゴム製造所) 1990. 01. 10, 特許請求の範囲, 第2頁右上欄第6-20行, 第2頁左下欄第14行-右下欄第3行, 図面 (ファミリーなし)	<u>5</u>
<u>EA</u>	JP 2003-294174 A (新日本製鐵株式会社) 2003. 10. 15 (ファミリーなし)	<u>1-7</u>